

称号及び氏名 博士（理学） 河口 彰吾

学位授与の日付 平成 26 年 9 月 25 日

論文名 **Orbital Order and Phase Transitions in Vanadium Spinel**
(バナジウムスピネル化合物の軌道整列と相転移)

論文審査委員 主査 久保田 佳基
副査 田中 智
副査 細越 裕子
副査 溝口 幸司
副査 森 茂生

論文要旨

本論文は全 8 章で構成され、バナジウムスピネル化合物の放射光を用いた精密結晶構造解析と磁気物性に関する研究について報告する。遷移金属化合物の物性は電子が持つ自由度、すなわち、電荷、スピン、軌道の自由度の観点からしばしば理解される。これらの自由度を持つ電子の格子上的振る舞いが磁性、電気特性、誘電性等の巨視的な物性を特徴づけている。第 1 章では電子の自由度について紹介した後、バナジウムスピネル化合物と、それらの構造相転移と密接な関係を持つ軌道自由度について紹介した。バナジウムスピネル化合物では、A サイト（四面体配位）を占有するイオンによって多彩かつ興味深い物性がしばしば発現することが知られ近年注目を集めている。一般的に、高い対称性（立方晶）を有するスピネル化合物に軌道整列が生じると、d 電子の異方性を反映して結晶構造も電子物性も異方的になる。それ故に、d 軌道の状態を知り、その軌道を電場や磁場などの外場により制御することができれば、磁気形状記憶や磁気冷凍効果などの物性を活かした新規機能性材料が実現できると期待されている。しかし、物性を理解する上で要である結晶構造（特に軌道整列時）が明らかにされていない場合がバナジウムスピネル化合物には多数存在し、 t_{2g} 軌道の秩序状態や物性の起源に関して未だ統一的な知見は得られていない。これは、変調構造の存在、相転移の複雑さ、相転移に伴う歪みの小ささなどの要因が存在するためだと考えられる。

本研究ではバナジウムスピネル化合物 CuV_2S_4 と FeV_2O_4 に着目し、それら物質の合成、放射光回折実験と結晶構造解析、および磁化、比熱等の物性測定を行い、結晶構造と巨視的な物性との相関について論じた。また、放射光を用いて得られた信頼性の高い回折データを

用い、非整合構造解析や Normal mode analysis のような一歩踏み込んだ解析を行うことにより、これらの相関を軌道整列の観点から論じた。

第 2 章では実験手法の概要について述べた。

第 3 章では CuV_2S_4 の非整合構造について述べた。 CuV_2S_4 は A サイトに Cu^+ 、B サイトに $\text{V}^{3.5+}$ が占有し、混合原子価を持つ。この物質は、 $T_1 \sim 90 \text{ K}$ で構造相転移に伴って電荷密度波 (CDW) 転移を示すが、相転移温度以下の結晶構造は明らかにされていない。本研究では CuV_2S_4 多結晶試料を作製し、放射光粉末回折実験により、波数ベクトル $\mathbf{q}' = 0.7391(2)\mathbf{b}^*$ の周期性を有する超格子反射の観測に成功した。さらに、非整合結晶構造解析により、CDW 相は斜方晶系であること、非整合構造内で、2 量体や 3 量体、4 量体などの V クラスタが局所的に形成されていることを明らかにした。これらの V クラスタは b 軸方向に非整合周期で存在しており、クラスタの形成が密な領域と疎な領域が存在する。そして、この周期性と方向が CDW の周期と方向と一致していることから、V クラスタの自己組織化が CDW の形成と関与していると示唆された。

第 4~7 章ではスピネル酸化物 FeV_2O_4 の結晶構造と軌道状態について述べた。 FeV_2O_4 は A サイトに Fe^{2+} イオンが B サイトに V^{3+} イオンが占有し、それぞれのイオンは e 軌道と t_{2g} 軌道に軌道自由度を有するという特徴を持ち、低温下で逐次構造相転移および多段の磁気転移を示す。しかし、 100 K 以下の結晶構造や V^{3+} の軌道整列モデルについての報告には相違があり、それらの起源は明らかにされていない。さらに単結晶を用いた磁気物性に関しては報告が少なく、 FeV_2O_4 の基礎物性に関しても議論の余地がある状況である。そこで、本研究では A、B サイトをそれぞれ軌道自由度の持たない Mn^{2+} 、 Fe^{3+} で置換した試料および FeV_2O_4 の多結晶・単結晶試料を作製し、その結晶構造および物性を系統的に調べ、 FeV_2O_4 の低温下での結晶構造と軌道状態およびそれらの相関を明らかにすることを目的に研究を進めた。以下の 1)~4) にその結果と考察をまとめる。

1) 多結晶・単結晶試料の結晶構造と磁性

単結晶試料を用いて行った放射光回折実験および磁化・比熱測定により、 $T_S \sim 139 \text{ K}$: 立方晶 \rightarrow 正方晶 HT ($c < a$)、 $T_{N1} \sim 107 \text{ K}$: 正方晶 HT \rightarrow 斜方晶 HT、 $T_{N2} = 61 \text{ K}$: 斜方晶 HT \rightarrow 正方晶 LT ($c > a$) の構造相転移が生じていること、フェリ磁性転移、キャントフェリ磁性転移がそれぞれ T_{N1} 、 T_{N2} で生じていることが分かった。さらに組成分析の結果、単結晶試料には鉄が 5 ~ 10% 程度過剰に存在することが分かった。

一方、ゼロ磁場冷却過程における磁化の温度依存性において、磁化のとびが存在すること、ゼロ磁場・磁場中冷却後のヒステリシス曲線の形状が大きく異なることを見出した。これら異常磁気物性の理由を明らかにするために磁場下での単結晶放射光回折実験を行った。その結果、磁場印加と共に構造ドメインが変化することを見出し、そのドメイン構造は Fe^{2+}

の軌道状態によって特徴づけられることを提案した。

多結晶試料は単結晶試料と殆ど同様の構造相転移を起こすが、これまで多結晶試料では観測されなかった 30 K 以下での斜方晶 LT 相が本研究で初めて観測された。また、多結晶試料における T_{N2} の相転移温度 (68 K) が単結晶試料と異なることが分かった。

2) 過剰な鉄による低温下での結晶構造と磁性の変化

$\text{Fe}_{1+x}\text{V}_{2-x}\text{O}_4$ において、過剰鉄 Fe^{3+} の量が増加するに伴って T_{N1} は上昇するが T_{N2} は減少し、 $x \sim 0.25$ 近傍でキャントフェリ磁性転移が消失すること、 T_S は Fe^{3+} の置換に影響されないことが分かった。 $x = 0.1$ は低温下における FeV_2O_4 単結晶試料の構造と磁性の振る舞いを良く再現しており、 FeV_2O_4 単結晶における T_{N2} の低下、斜方晶 LT の消失は過剰な鉄が原因であると結論づけた。 T_{N2} 前後の FeO_4 四面体の歪みに関しては殆ど変化がなかったが、 VO_6 八面体において微少な (0.01 ~ 0.02 Å) 一軸方向への歪みの観測に成功した。この歪みは Fe^{3+} の量が増加すると伴に小さくなり、 $x \sim 0.3$ で消失することが分かった。この結果は磁化・比熱測定の結果と矛盾しておらず、 FeV_2O_4 において、 T_{N2} で V^{3+} の軌道整列が生じていることが示唆された。

3) $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{V}_2\text{O}_4$ における e 軌道に対する軌道希釈効果

Mn^{2+} の置換量が増加するに従って、 T_S が急激に減少し、 $x \sim 0.2$ で T_S の相転移が消失することが分かった。鉄過剰系の実験結果との比較により T_S の相転移が A サイトの Fe^{2+} の軌道自由度に起因していることが分かった。そして、 $x > 0.2$ では T_{N1} で立方晶から正方晶 LT への構造相転移のみ生じることが分かった。この結果は、 T_S で生じる Fe^{2+} の協力的ヤーンテラー効果 ($3z^2-r^2$ 軌道) が Mn^{2+} の置換により弱められたためである。一方、 T_{N2} 近傍において磁化の温度依存性における振る舞いが $x \sim 0.6$ 前後で大きく異なること、 $x > 0.6$ では T_S, T_{N1} に伴う構造相転移が消失し、 T_{N2} で正方晶 HT 相への構造相転移が出現することを見出した。これは $x > 0.6$ における組成では Fe^{2+} イオンにおける軌道整列の長距離秩序が破壊されたためだと理解された。 T_{N2} における VO_6 八面体の歪みは全ての組成領域において観測されたが、 $x \leq 0.6$ では鉄過剰系で観測されている歪みの方向と一致しているのに対し、 $x > 0.6$ での VO_6 八面体の歪みは $x \leq 0.6$ における歪みと方向が異なる。これは FeV_2O_4 の V^{3+} の軌道整列が MnV_2O_4 (反強的軌道整列) とは異なった軌道整列モデルであることを意味している。 FeO_4 の八面体の歪みの消失と共に、 V^{3+} イオンの軌道整列状態が変化していることを考慮すると、 Fe^{2+} の軌道整列が V^{3+} の軌道整列の安定性に関与していると示唆された。

4) 結晶構造解析と相転移に伴った $\text{Fe}^{2+}, \text{V}^{3+}$ の軌道状態

FeV_2O_4 に対する Normal mode analysis の結果、 T_S で Fe^{2+} の協力的ヤーンテラー効果により $3z^2-r^2$ 軌道が安定化し、 T_{N1} のフェリ磁性転移温度以下で Fe^{2+} イオンの y^2-z^2 軌道が徐々に安定化することが分かった。さらに T_{N2} 近傍で y^2-z^2 軌道が安定化するが、orthoLT 相の出現と共に y^2-z^2 軌道と $3z^2-r^2$ 軌道の間状態に再安定化することが分かった。一方で VO_6 八面体の

歪みは T_{N2} において a 軸方向に生じており, 15 K までこの歪みの大きさおよび方向は変化しなかった. これらの結果から orthoLT 相の起源が Fe^{2+} の軌道状態に起因していることが示唆された. 一方で単結晶放射光回折実験と粉末中性子回折実験の結果より, 反強的軌道整列で出現すると予測される禁制反射が出現しないこと, V^{3+} イオンの軌道角運動量が消失していないことと置換体の実験結果を合わせて考えると, FeV_2O_4 の V^{3+} の軌道整列は T_{N2} で生じ, 1 つの電子が低エネルギー側の yz 軌道, もう 1 つの電子が $xy+izx$ 軌道を占有する強的軌道整列であると示唆された.

さらに, 放射光粉末回折プロファイルの半値幅を考慮すると, T_{N1} 以下の温度での結晶系は全て斜方晶であること, 最低温における斜方晶系は FeV_2O_4 固有の相であり, 他のイオンが少量含有するだけで消失することが示唆された.

第 8 章では本研究の総括を行う.

本研究ではバナジウムスピネル化合物に着目し, その多結晶・単結晶試料の合成, 放射光回折実験・物性測定および一步踏み込んだ精密結晶構造解析 (非整合構造解析・Normal mode analysis) を行った. そして, 2 種類のバナジウムスピネル化合物 CuV_2S_4 , FeV_2O_4 について低温下での結晶構造を明らかにし, その構造相転移の起源に関して軌道整列の観点から論じた.

精密結晶構造解析はこれらの物質において, より詳細な電子状態の議論を可能にする. さらに, 本研究で用いた Normal mode analysis は, これまで粉末回折データに基づいて行われたことはない手法であり, 本研究において遷移金属化合物の軌道状態を議論したことから, 今後, 軌道自由度を有する他の遷移金属化合物においても, その軌道状態の推定や相転移・物性に関する理解に対して貢献するものと期待される.

審査結果要旨

遷移金属化合物の物性は電子が持つ自由度，すなわち，電荷，スピン，軌道の自由度の観点からしばしば理解される。これらの自由度を持つ電子の格子上での振る舞いが磁性，電気特性，誘電性等の巨視的な物性を特徴づけている。本研究では代表的な遷移金属化合物であるバナジウムスピネル化合物に着目し，軌道の自由度と構造・磁気相転移の相関を明らかにすることを目的として，X線結晶構造解析および磁気，比熱等の物性測定を行った。**FeV₂O₄**は**Fe²⁺**，**V³⁺**が共に軌道自由度をもち，低温下において複雑な逐次構造相転移および多段の磁気相転移を起こす。本研究では**Fe²⁺**，**V³⁺**をそれぞれ，軌道自由度を持たない**Mn²⁺**，**Fe³⁺**で置換した化合物を合成し，放射光回折実験により得た結晶構造を基に軌道自由度が相転移や物性に及ぼす影響を系統的に調べた。

配位多面体の歪みから軌道占有状態を推定する **Normal mode analysis** を **FeV₂O₄** に対して適用した結果，**FeO₄** 四面体に関しては，温度降下とともに，**TS** で **Fe²⁺** の協力的 **Jahn-Teller** 効果により **3z²-r²** 軌道が安定化し，続いて **TN1** において **y²-z²** 軌道が徐々に安定化することが分かった。本研究で多結晶試料において初めて観測された最低温の斜方晶相は **Fe²⁺**，**V³⁺** を他のイオンで少量置換するだけで消失し，**FeV₂O₄** に固有のものであることがわかった。そして，**TN1** 以下の温度での **FeV₂O₄** の結晶系は全て斜方晶であり，その出現は再び **3z²-r²** 軌道が僅かに安定化することに起因することが分かった。一方，**V³⁺** の軌道整列は **TN2** で生じ，**2** つの電子が **yz** 軌道，**xy+izx** 軌道をそれぞれ占有する強軌道整列であることが示唆された。さらに **V³⁺** の軌道整列には **Fe²⁺** の軌道整列が関与していることが示唆された。

以上のように，放射光回折実験により得た精緻な結晶構造データを基に **FeV₂O₄** の複雑な逐次構造相転移の起源を軌道自由度の観点から論じた本研究成果は卓越したものであり，高く評価できる。また，この成果は，バナジウムスピネル化合物のみならず，遷移金属化合物において電子の軌道自由度が誘起する物性・機能の応用研究にも多大な影響を与えるものと期待される。本委員会は本論文を学位論文として十分な内容を有しているものとして判断した。